

DOCKET NO.: 252886US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Klaus SCHULTES, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/00267

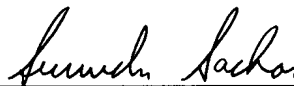
INTERNATIONAL FILING DATE: January 14, 2003

FOR: SILICONE RUBBER GRAFT COPOLYMERS WITH CORE-SHELL STRUCTURE,
IMPACT-MODIFIED MOLDING COMPOSITIONS AND MOLDINGS, AND PROCESSES FOR
THEIR PRODUCTION**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Germany | 102 06 518.7 | 06 February 2002 |
| Germany | 102 36 240.8 | 07 August 2002 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/00267. Receipt of the certified
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

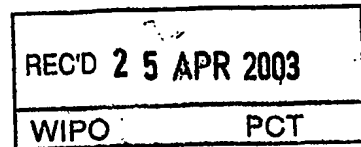
Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 06 518.7

Anmeldetag: 06. Februar 2002

Anmelder/Inhaber: Röhm GmbH & Co KG, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mit Kern-Hülle-Struktur, schlagzähmodifizierte Formmassen und Formkörper sowie Verfahren zu deren Herstellung

IPC: C 08 L, C 08 J, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mit Kern-Hülle-Struktur, schlagzähmodifizierte Formmassen und Formkörper sowie Verfahren zu deren Herstellung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mit Kern-Hülle-Struktur und hieraus erhältliche schlagzähe Formmassen und Formkörper sowie Verfahren zu deren Herstellung

10 Für verschiedene Anwendungen werden Formkörper benötigt, die auch bei Kälte eine hervorragende Schlagzähigkeit aufweisen müssen. Beispielsweise gehören hierzu Bauteile für Kühlschränke, Rohre und Automobile, die der Kälte ausgesetzt sein können.

- 15 Um diese Eigenschaft zu erzielen werden Kunststoffe mit sogenannten Schlagzähmodifiern ausgestattet. Derartige Additive sind weithin bekannt.

20 So werden insbesondere Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate, die eine Kern-Schale-Struktur (K/S) aufweisen, zur Verbesserung der Schlagzähigkeit eingesetzt. Teilweise haben derartige Modifier auch eine Struktur, die zwei Schalen umfassen (K/S1/S2).

- 25 EP 430 134 offenbart die Herstellung von Modifiern zur Verbesserung der Schlagzähigkeit von Formmassen. Hierbei wird ein Kern, bestehend aus einem Silikongummi und einem Acrylkautschuk mit Vinylmonomeren gepfropft. Ferner wird das Material zur Schlagzäh-Modifizierung
30 von Formmassen verwendet - allerdings werden hier nur Polycarbonat (PC) und/oder Polyester Formmassen genannt.

Das Dokument US 4,690,986 stellt eine schlagzähe Formmasse dar, die auf Basis eines Pfropfcopolymerisats (über Emulsionspolymerisation) hergestellt wird. Das Pfropfcopolymerisat ist ein K/S - Produkt. Der Kern besteht u. a. aus einem Vernetzungsmittel (Siloxan mit Methacrylatgruppe über mehrere CH_2 -Gruppen verbunden) und tetrafunktionellem Silan als Vernetzungsmittel. Beschrieben wird sowohl die Formmasse sowie ein Herstellungsverfahren.

10

In JP 612,135,462 wird eine Formmasse beschrieben, die auf Basis eines Pfropfcopolymerisats (über Emulsionspolymerisation) hergestellt wird. Das Pfropfcopolymerisat besteht aus mit Vinylmonomeren gepfropftem Siloxan.

15

EP 308 198 offenbart eine Formmasse aus PMMI und gepfropftem Polysiloxan. Das gepfropfte Polysiloxan wird durch Pfropfung von Monomeren und mindestens einem "Pfropf - Vernetzungsmittel" hergestellt. In den Unteransprüchen wird deutlich, daß es sich bei dem Pfropf - Vernetzungsmittel um das in US 4,690,986 beschriebene Vernetzungsmittel (Siloxan mit Methacrylatgruppe über mehrere CH_2 Gruppen verbunden) handelt. Auch wird in den Unteransprüchen das tetrafunktionelle Silan als Vernetzungsmittel erwähnt.

20

25

EP 332 188 beschreibt Pfropfcopolymerisate, die den in EP 430134 beschriebenen ähnlich sind. Diese Pfropfcopolymerisate werden zur Modifizierung von Formmassen verwendet. Im Beispiel werden Partikel mit Styrol gepfropft und diese zur Modifizierung von einem Polyether/Polysulfon - Blend eingesetzt.

30

DE 43 42 048 offenbart Pfropfcopolymerisate mit einem K/S1 /S2-Aufbau. Als Kern fungiert ein Silikonkautschuk, S1 wird überwiegend aus Acrylaten (min. 70 %) hergestellt und zur Herstellung der Schale S2 können z. B. Monomermischungen verwendet werden, die 50-100 % Methylmethacrylat enthalten. In den Unteransprüchen sind auch schlagzähe Formmassen basierend auf den beschriebenen Pfropfcopolymerisaten dargestellt, wobei das Polymer für die Matrix auch hier sehr weit gefaßt ist.

Eine Formmasse, die zu 20-80 % aus herkömmlichen Polymeren und zu 80-20 % aus Pfropfcopolymerisaten besteht, wird in DE 3839287 dargestellt. Das Pfropfcopolymerisat weist K/S1/S2-Aufbau auf, wobei der Kern aus Silikonkautschuk und S1 aus Acrylatkautschuk aufgebaut ist. S2 wird durch Redox - Polymerisation (Emulsion) von verschiedensten Monomeren hergestellt. Als Beispiel wird nur eine schlagzäh modifizierte SAN-Formmasse aufgeführt.

Die Druckschrift WO 99141315 offenbart Dispersionen, die eine Mischung von Partikeln bestehend aus Vinylcopolymeren und bestehend aus mit PMMA umhüllten Silikonkautschuk beinhalten. Diese Dispersion kann u.a. als Schlagzähmodifizier eingesetzt werden.

EP 492 376 beschreibt Pfropfcopolymerisate, die eine K/S bzw. K/S1/S2 Struktur aufweisen. Der Kern und die optionale Zwischenschale bestehen aus Silikonkautschuk und sind genauer definiert - die äußere Schale wird durch Emulsionspolymerisation verschiedenster Monomere hergestellt.

Problematisch ist insbesondere, daß der Zusatz von großen Mengen an Additiven zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe führen kann, so daß die Mengen die insgesamt zugesetzt werden
5 können sehr begrenzt sind.

Des weiteren werden viele Gegenstände sowohl bei sehr hohen als auch sehr tiefen Temperaturen eingesetzt. Hierzu gehören beispielsweise Automobile, die im Winter
10 in kühlen Regionen bis -40°C ausgesetzt werden. In Wüstenregionen werden diese Fahrzeuge jedoch bei Temperaturen von über 50°C verwendet.

Problematisch an bekannten Schlagzähmodifiern ist
15 jedoch, daß die Verbesserung der Schlagzähigkeitswerte von der Temperatur abhängig ist.

In Anbetracht des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es mithin Aufgabe der
20 vorliegenden Erfindung Modifier anzugeben, mit denen Formmassen auf hervorragende Weise schlagzäh ausgerüstet werden können. Hierbei sollten die Formmassen gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, daß
25 die Modifier und die Formmassen kostengünstig herstellbar sein sollten.

Des weiteren lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Modifier bereitzustellen, die über einen großen
30 Temperaturbereich zu einer deutlichen Verbesserung der Schlagzähigkeit von Formmassen führen.

Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung, schlagzähe Formmassen zur Verfügung zu

stellen, die mit bekannten Formgebungs- verfahren
verarbeitet werden können.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung bestand
5 darin, schlagzähe und witterungsbeständige Formkörper
mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften
bereitzustellen, die eine hohe Schlagzähigkeit ab einer
Temperatur von -40 °C und darüber aufweisen.

10 Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere, die zwar
nicht wörtlich genannt werden, sich aber aus den hierin
diskutierten Zusammenhängen wie selbstverständlich
ableiten lassen oder sich aus diesen zwangsläufig
ergeben, durch die in Anspruch 1 beschriebenen

15 Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mit Kern-Hülle-
Struktur. Zweckmäßige Abwandlungen der
erfindungsgemäßen Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate
werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen
Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

20 Hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung liefert
Anspruch 17 eine Lösung der zugrundeliegenden Aufgabe.

Die Aufgabe in bezug auf die schlagzähen Formmassen
wird durch die in Anspruch 20 beschriebenen Maßnahmen
gelöst.

25 Formkörper werden durch den Gegenstand des Anspruchs 26
bereitgestellt. Zweckmäßige Abwandlungen und
erfinderische Weiterbildungen werden jeweils in den auf
die Gegenstände rückbezogenen Unteransprüche zur
Verfügung gestellt.

30 Dadurch, daß man die organische Hülle c) eines
Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisats mit Kern-Hülle-
Struktur durch radikalische Polymerisation bei einer

Temperatur von höchstens 65°C herstellt, wobei man den Initiator in mindestens zwei Portionen dem Reaktionsgefäß zugibt und eine weitere Zugabe mindestens 2 Minuten nach Beginn der Polymerisation erfolgt, wobei das Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mindestens einen Kern a) aus einem siliciumorganischen Polymer, das der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ mit $x = 0$ bis 99,5 Mol-%, $y = 0,5$ bis 100 Mol-%, $z = 0$ bis 50 Mol-% entspricht, wobei R gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet, sowie mindestens eine Hülle c) aus einem organischen Polymer umfaßt, gelingt es Modifizier zur Verfügung zu stellen, mit denen die Schlagzähigkeit von Formmassen auf hervorragende Weise verbessert werden kann.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen werden u.a. insbesondere folgende Vorteile erzielt:

- 20 ⇒ Mit den erfindungsgemäßen Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisaten ausgerüstete Formmassen zeigen ein sehr gutes Verhalten bei tiefen Temperaturen. So werden insbesondere bei Temperaturen von weniger als 0°C sehr gute Schlagzähigkeitswerte erzielt.
- 25
- ⇒ Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate der vorliegenden Erfindung können kostengünstig hergestellt werden.
- ⇒ Um eine bestimmte Schlagzähigkeit zu erreichen, genügen relativ geringe Mengen an erfindungsgemäßen Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisaten.
- 30

⇒ Formmassen, die erfindungsgemäße Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate umfassen, können auf bekannte Weise verarbeitet werden.

5 ⇒ Formkörper, die aus den Formmassen gemäß der vorliegenden Lehre erhalten wurden, zeigen einen hervorragenden E-Modul. So zeigen besondere Ausführungsformen einen E-Modul gemäß ISO 527-2 von mindestens 1500, bevorzugt mindestens 1600, besonders bevorzugt mindestens 1700 MPa.

10 ⇒ Erfindungsgemäße Formkörper sind sehr wärmeresistent und witterungsbeständig. Bevorzugte Formkörper erweichen gemäß Vicat (ISO 306 (B50)) erst oberhalb von 85, bevorzugt oberhalb von 90 und besonders bevorzugt oberhalb von 95°C.

15 Der Kern a) des erfindungsgemäßen Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisats umfaßt siliciumorganisches Polymer, das der allgemeinen Formel

$$(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$$
 mit $x = 0$ bis 99,5 Mol-%, $y = 0,5$ bis 100 Mol-%, $z = 0$ bis 50 Mol-% entspricht,
 20 wobei R gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet.

Vorzugsweise sind die Reste R Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-
 25 Butyl-, Amyl-, Hexylrest; Alkenylreste, wie der Ethenyl-, Propenyl-, Butenyl-, Pentenyl-, Hexenyl- und Allylrest; Arylreste, wie der Phenylrest; oder substituierte Kohlenwasserstoffreste.

30 Beispiele hierfür sind halogenierte Kohlenwasserstoffreste, wie der Chlormethyl-, 3-Chlorpropyl-, 3-Brompropyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl-

und 5,5,5,4,4,3,3-Heptafluor-pentylrest, sowie der Chlorphenylrest; Mercaptoalkylreste, wie der 2-Mercaptoethyl- und 3-Mercaptopropylrest; Cyanoalkylreste, wie der 2-Cyanoethyl- und 3-Cyanopropylrest; Aminoalkylreste, wie der 3-Aminopropylrest; Acyloxyalkylreste, wie der 3-Acryloxypropyl- und 3-Methacryloxypropylrest; Hydroxyalkylreste, wie der Hydroxypropylrest.

10 Besonders bevorzugt sind die Reste Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl, Ethenyl, 3-Methacryloxypropyl und 3-Mercaptopropyl, wobei vorzugsweise weniger als 30 Mol% der Reste im Siloxanpolymerisat Ethenyl, 3-Methacryloxypropyl oder 3-Mercaptopropylgruppen sind.

15

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weist der Kern a) vor der Pfropfung Vinylgruppen auf. Diese Gruppe kann unmittelbar an ein Si-Atom gebunden sein oder über einen Alkylenrest, wie 20 Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen. Dementsprechend können die erfindungsgemäßen Vinylgruppen des Kerns c) unter anderem durch Verwendung von organischen Siliciumverbindungen erhalten werden, die Ethenyl-, Propenyl-, Butenyl-, 25 Pentenyl-, Hexenyl- und/oder Allylreste aufweisen.

Der Gehalt an Vinylgruppen des Kerns a) vor der Pfropfung liegt insbesondere im Bereich von 0,5 bis 10 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 6 Mol-% und besonders 30 bevorzugt 2 bis 3 Mol-%. Die Angabe Mol-% versteht sich als molarer Anteil der vinylgruppenhaltigen Ausgangsverbindungen, die rechnerisch eine Vinylgruppe aufweisen, an allen monomeren organischen

Siliciumverbindungen, die zur Herstellung des Kerns a) verwendet werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die

- 5 Vinylgruppen inhomogen im Siliconkern verteilt, wobei der Anteil im äußeren Bereich des Siliconkerns höher ist als im Bereich des Kernschwerpunkts. Vorzugsweise befinden sich 85%, besonders bevorzugt 90% aller Vinylgruppen in der äußeren Schale des Siliconkerns.
- 10 Diese äußere Schale des Siliconkerns wird durch 40% des Radius gebildet, so daß sich das Volumen der äußeren Schale durch die Formel $V = \frac{4\pi}{3}r^3 - \frac{4\pi}{3}(0,6r)^3$ bestimmt.

- 15 Das siliciumorganische Hüllpolymerisat b) besteht vorzugsweise aus Dialkylsiloxanen-Einheiten ($R_2SiO_{2/2}$), wobei R die Bedeutungen Methyl oder Ethyl hat.

- Die organische Hülle c) ist aus Polymeren aufgebaut, die durch radikalische Polymerisation von Monomeren
- 20 erhältlich sind, die eine Doppelbindung enthalten. Derartige Monomere sind in der Fachwelt weithin bekannt.

- Hierzu gehören unter anderem 1-Alkene, wie Hexen-1, Hepten-1; verzweigte Alkene, wie beispielsweise
- 25 Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethyl-1-propen, 3-Methyl-1-diisobutylen, 4-Methylpenten-1;

Acrylnitril;

Vinylester, wie Vinylacetat;

- Styrol, substituierte Styrole mit einem
- 30 Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole

mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;

- 5 Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 10 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und 15 hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole;

Vinyl- und Isoprenylether;

Maleinsäurederivate, wie beispielsweise

Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid,

- 20 Maleinimid, Methylmaleinimid; und

Diene, wie beispielsweise Divinylbenzol.

Eine besonders bevorzugte Gruppe von Monomeren stellen (Meth)acrylate dar. Der Ausdruck (Meth)acrylate umfaßt Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden.

- 25 Diese Monomere sind weithin bekannt. Zu diesen gehören unter anderem

(Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat,

- 30 n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat,

Pentyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat;

(Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat,

- 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat,
Vinyl(meth)acrylat;
Aryl(meth)acrylate, wie Benzyl(meth)acrylat oder
Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils
5 unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein
können;
Cycloalkyl(meth)acrylate, wie
3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat;
Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie
10 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat,
3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat,
2-Hydroxyethyl(meth)acrylat,
2-Hydroxypropyl(meth)acrylat;
Glycoldi(meth)acrylate, wie 1,4-Butandiol(meth)acrylat,
15 (Meth)acrylate von Etheralkoholen, wie
Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat,
Vinyloxyethoxyethyl(meth)acrylat;
Amide und Nitrile der (Meth)acrylsäure, wie
N-(3-Dimethylaminopropyl)(meth)acrylamid,
20 N-(Diethylphosphono)(meth)acrylamid,
1-Methacryloylamido-2-methyl-2-propanol;
schwefelhaltige Methacrylate, wie
Ethylsulfinylethyl(meth)acrylat,
4-Thiocyanatobutyl(meth)acrylat,
25 Ethylsulfonylethyl(meth)acrylat,
Thiocyanatomethyl(meth)acrylat,
Methylsulfinylmethyl(meth)acrylat,
Bis((meth)acryloyloxyethyl)sulfid;
mehrwertige (Meth)acrylate, wie
30 Trimethyloxypropantri(meth)acrylat.

Diese Monomere können einzeln oder als Mischung
verwendet werden. Hierbei sind Mischungen besonders
bevorzugt, die Methacrylate und Acrylsäureester
enthalten. Diese Mischungen können die weiteren Monomere

umfassen, die mit diesen (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Diese Monomere sind ebenfalls zuvor genannt.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden
5 Erfindung polymerisieren die Monomere, welche die Hülle bilden schneller untereinander radikalisch, als mit den Doppelbindungen in den Silikonkautschukpartikeln.

Zur Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeiten der verschiedenen Monomere genügt im Rahmen der
10 vorliegenden Erfindung eine Abschätzung über die Copolymerisationsparameter. Diese Copolymerisationsparameter sind u.a. in beispielsweise B. Vollmert, Grundriß der Molekularen Chemie, Band I Strukturprinzipien Polymersynthesen I [Polymerisation],
15 E. Vollmert-Verlag Karlsruhe 1988, S.114 und folgende definiert. Da die Parameter für die Doppelbindungen in den Silikonpartikeln nicht zugänglich sind, können die Parameter der hierzu gehörende Monomere betrachtet werden. Die Copolymerisationsparameter können entweder
20 bestimmt, über die entsprechenden e -, Q -Werte berechnet oder in der Literatur nachgeschlagen werden (s. beispielsweise oben genannte Quelle dort zitierte Quellen).

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform polymerisieren
25 die Monomere, die die Hülle bilden, mindestens doppelt so schnell untereinander als mit den Doppelbindungen in den Silikonkautschukpartikeln.

Das bevorzugte Methacrylat ist Methylmethacrylat. Des weiteren sind Acrylsäureester bevorzugt, die 1 bis 8
30 Kohlenstoffe umfassen. Hierzu gehören Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat und

2-Ethylhexyl(meth)acrylat. Besonders bevorzugt sind Mischungen, die Methylmethacrylat und mindestens einen der zuvor genannten Acrylsäureester mit 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt sind

5 Mischungen, die Methylmethacrylat und Ethylacrylat enthalten.

Das Verhältnis von Acrylsäureester zu Methacrylat kann in weiten Bereichen schwanken. Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Acrylsäureester zu Methacrylat

10 der Mischung zur Herstellung der Hülle c) im Bereich von 50:50 bis 1:99, besonders bevorzugt im Bereich von 10:90 bis 2:98 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 5:95 bis 3:97, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

15 Das Verhältnis des Gewichts von Kern a) und Hülle b) zum Gewicht der Hülle c) der Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate liegt vorzugsweise im Bereich von 90:10 bis 20:80, insbesondere von 80:20 bis 30:70 und besonders bevorzugt von 70:30 bis 55:65, ohne daß

20 hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung sind die Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate zusammengesetzt aus

0,05 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des

25 Copolymerisats, eines Kerns a) aus einem siliciumorganischen Polymer, das der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ mit $x = 0$ bis 99,5 Mol-%, $y = 0,5$ bis 100 Mol-%, $z = 0$ bis 50 Mol-% entspricht, wobei R gleiche oder verschiedene Alkyl- oder

30 Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet, 0 bis 94,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Polydialkylsiloxan-Schicht b) und

5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Hülle c) aus organischen Polymeren.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weisen die
5 Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate eine
Teilchengröße im Bereich von 5 bis 500 nm, insbesondere
von 10 bis 300 nm und besonders bevorzugt von 30 bis
200 nm auf. Die Teilchengröße bezieht sich auf die
größte Ausdehnung der Partikel. Bei sphärischen
10 Partikeln ist die Teilchengröße durch den
Partikeldurchmesser gegeben.

Die Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate haben gemäß
einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung eine
monomodale Verteilung mit einem Polydispersitätsindex
15 von maximal 0,4, insbesondere maximal 0,2, ohne daß
hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Teilchengröße kann mit einem
Teilchengrößenbestimmungsgerät, welches nach dem
Prinzip der Photokorrelationsspektroskopie
20 funktioniert, erhältlich von Fa. Coulter unter den
Handelsnamen Coulter N4 in Wasser bei Raumtemperatur
(23°C) gemessen werden. Dieses Bestimmungsgerät wird
mit entsprechenden Bezugslatices unterschiedlicher
Teilchengröße, deren Teilchengröße über
25 Ultrazentrifugungenmessungen bestimmt werden, überprüft.
Die Teilchengröße bezieht sich dementsprechend auf
einen gemäß dem zuvor genannten Verfahren bestimmten
Mittelwert.

Die Herstellung der Polysiloxan-Pfropfgrundlage kann
30 nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren erfolgen.
Hierbei werden zu einer bewegten Emulgator/Wasser-
Mischung 0,05 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das

Gesamtgewicht des herzustellenden Pfropfcopolymerisats, ein oder mehrere monomere Silane vom Typ $R_aSi(OR')_{4-a}$, wobei $a = 0, 1$ oder 2 ist, zugesetzt. Der Rest R' steht für Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, Arylreste oder
 5 substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind Methyl-, Ethyl- und Propylrest. Der Rest R hat die zuvor definierte Bedeutung.

Geeignete Emulgatoren sind Carbonsäuren mit 9 bis 20 C-Atomen, aliphatisch substituierte Benzolsulfonsäuren
 10 mit mindestens 6 C-Atomen in den aliphatischen Substituenten, aliphatisch substituierte Naphthalinsulfonsäuren mit mindestens 4 C-Atomen in den aliphatischen Substituenten, aliphatische Sulfonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen in den aliphatischen Resten,
 15 Silylalkylsulfonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, aliphatisch substituierte Diphenylethersulfonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen in den aliphatischen Resten, Alkylhydrogensulfate mit mindestens 6 C-Atomen in den Alkylresten, quarternäre
 20 Ammoniumhalogenide oder -hydroxide. Alle genannten Säuren können als solche oder gegebenenfalls im Gemisch mit ihren Salzen verwendet werden. Wenn anionische Emulgatoren eingesetzt werden, ist es vorteilhaft, solche zu verwenden, deren aliphatische Substituenten
 25 mindestens 8 C-Atome enthalten. Als anionische Emulgatoren sind aliphatisch substituierte Benzolsulfonsäuren bevorzugt. Wenn kationische Emulgatoren benutzt werden, ist es vorteilhaft, Halogenide einzusetzen. Die einzusetzende Menge an
 30 Emulgator beträgt von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Organosiliciumverbindungen. Das Silan bzw. das Silangemisch wird dosiert zugegeben. Die Emulsionspolymerisation wird bei einer Temperatur von

30 bis 90°C, vorzugsweise 60 bis 85°C durchgeführt.
Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden
Erfindung erfolgt die Herstellung des Kerns a) bei
Normaldruck.

- 5 Der pH-Wert der Polymerisationsmischung kann in weiten
Bereichen schwanken. Vorzugsweise liegt dieser Wert im
Bereich von 1 bis 4, besonders bevorzugt von 2 bis 3.

Die Polymerisation zur Herstellung der Pfropfgrundlage
kann sowohl in kontinuierlicher Fahrweise als auch
10 diskontinuierlicher Fahrweise durchgeführt werden.
Hiervon ist die diskontinuierliche Herstellung
bevorzugt.

Bei kontinuierlicher Fahrweise beträgt die Verweilzeit
15 im Reaktor im allgemeinen zwischen 30 und 60 Minuten,
ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Bei diskontinuierlicher Herstellung der Pfropfgrundlage
ist es für die Stabilität der Emulsion vorteilhaft nach
20 Ende der Dosierung noch 0,5 bis 5,0 Stunden
nachzurühren. Zur weiteren Verbesserung der Stabilität
der Polysiloxan-Emulsion kann der bei der Hydrolyse
freigesetzte Alkohol, vor allem bei einem hohen Anteil
von Silan der allgemeinen Formel $\text{RSi}(\text{OR}')_3$, gemäß einer
25 bevorzugten Ausführungsform durch Destillation entfernt
werden.

Im ersten Reaktionsschritt besteht die Zusammensetzung
der in einer Menge von 0,05 bis 95 Gew.-%, bezogen auf
30 das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymerisats, zu
dosierenden Silanphase, mit einer oder mehreren
Komponenten, aus 0 bis 99,5 Mol% eines Silans der
allgemeinen Formel $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ oder eines Oligomeren der

Formel $(R_2SiO)_n$ mit $n = 3$ bis 8, 0,5 bis 100 Mol% eines Silans der allgemeinen Formel $RSi(OR')_3$ und 0 bis 50 Mol% eines Silans der allgemeinen Formel $Si(OR')_4$, wobei sich die Angaben in Mol% jeweils auf die

5 Bruttozusammensetzung der Pfropfgrundlage beziehen.

Beispiele für Silane der allgemeinen Formel $R_2Si(OR')_2$ sind Dimethyldiethoxysilan oder Dimethyldimethoxysilan. Beispiele für Oligomere der Formel $(R_2SiO)_n$ mit $n = 3$ bis 8 sind Octamethylcyclotetrasiloxan oder

10 Hexamethylcyclotrisiloxan.

Beispiele für Silane der allgemeinen Formel $RSi(OR')_3$ sind Methyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan,

15 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

Beispiele für Silane der allgemeinen Formel $Si(OR')_4$ sind Tetramethoxysilan oder Tetraethoxysilan. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Pfropfgrundlage vor dem Aufpfropfen der ethylenisch ungesättigten Monomeren noch mit dem siliciumorganischen Hüllpolymerisat b) gepfropft.

20

25 Die Herstellung dieser Hülle b) erfolgt ebenfalls nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren. Hierzu werden difunktionelle Silane der allgemeinen Formel $R_2Si(OR')_2$ oder niedermolekulare Siloxane der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_n$ mit $n = 3$ bis 8 zu der bewegten Emulsion der

30 Pfropfgrundlage zudosiert. Die Reste R und R' haben dabei die bereits genannten Bedeutungen. Vorzugsweise wird kein weiterer Emulgator zugegeben, da die in der

Emulsion vorhandene Menge an Emulgator zur Stabilisierung im allgemeinen ausreicht.

Die Polymerisation zur Aufpfropfung der Hülle b) wird bei einer Temperatur von 15 bis 90°C und vorzugsweise 5 60 bis 85 °C durchgeführt. Hierbei wird üblicherweise bei Normaldruck gearbeitet. Der pH-Wert der Polymerisationsmischung beträgt von 1 bis 4, vorzugsweise von 2 bis 3. Auch dieser Reaktionsschritt kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich 10 erfolgen. Die Verweilzeiten im Reaktor bei kontinuierlicher Darstellung, beziehungsweise die Nachrührzeiten im Reaktor bei diskontinuierlicher Darstellung sind abhängig von der Menge zudosierter Silane bzw. Siloxane und betragen vorzugsweise von 2 15 bis 6 Stunden. Am zweckmäßigsten ist es, die Reaktionsschritte zur Herstellung der Pfropfgrundlage a) und des Hüllpolymerisats b) in einem geeigneten Reaktor zu kombinieren und gegebenenfalls zum Schluß den gebildeten Alkohol destillativ zu entfernen.

20 Die difunktionelle Silane der allgemeinen Formel $R_2Si(OR')_2$ oder niedermolekulare Siloxane der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_n$, mit $n = 3$ bis 8 werden in einer solchen Menge zudosiert, daß der Anteil an siliciumorganischem Hüllpolymerisat 0,5 bis 94,5 25 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymerisats, beträgt.

Der Festgehalt der so hergestellten Siloxanelastomersole sollte, sowohl ohne als auch mit 30 siliciumorganischem Hüllpolymerisat b), maximal 25 Gew.-% betragen, da sonst ein hoher Anstieg der Viskosität die Weiterverarbeitung der Sole als Pfropfgrundlage erschwert. Aus derartigen Solen durch

Koagulation erhältliche Polysiloxane zeigen elastomere Eigenschaften. Eine einfache Methode zur Charakterisierung der Elastizität ist die Bestimmung des Quellfaktors analog der in der US-A 4,775,712
5 angegebenen Methode. Der Quellfaktor sollte einen Wert > 3 aufweisen.

Im letzten Schritt des Herstellungsverfahrens werden die bereits genannten ethylenisch ungesättigten
10 Monomere auf die, vorzugsweise mit dem siliciumorganischen Hüllpolymerisat b) gepfropfte, Polysiloxanpfropfgrundlage aufgepfropft. Die organischen Monomere werden dazu in einer Menge zudosiert, die vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, besonders
15 bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymerisats, beträgt.

Die Pfropfung erfolgt vorzugsweise nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren in Gegenwart von
20 wasserlöslichen oder monomerlöslichen Radikalinitiatoren. Geeignete Radikalinitiatoren sind wasserlösliche Peroxoverbindungen, organische Peroxide, Hydroperoxide oder Azoverbindungen.

Zu den bevorzugten Initiatoren gehören unter anderem
25 die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilaurylperoxyd, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid,
30 Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-

ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, 5 Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten 10 Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Besonders bevorzugt wird die Polymerisation der Hülle beispielsweise mit $K_2S_2O_8$, $KHSO_5$, $NaHSO_5$ und Butylhydroperoxid initiiert.

In besonderen Ausführungsformen werden die 15 Radikalinitiatoren mit einer Reduktionskomponente gemischt, so daß die Polymerisation bei geringerer Temperatur durchgeführt werden kann.

Derartige Reduktionskomponenten sind weithin bekannt. Hierzu gehören unter anderem Eisen(II)salze, wie $FeSO_4$, 20 Natriumbisulfit, Natriumthiosulfat und Natriumhydroxymethylsulfinat (Natriumformaldehydsulfoxylat).

Erfindungsgemäß weist die Hülle c) organische 25 Polymerisate auf, die durch radikalische Polymerisation bei einer Temperatur von höchstens $65^\circ C$ hergestellt werden, wobei man den Initiator in mindestens zwei Portionen dem Reaktionsgefäß zugibt, wobei eine Zugabe zum Start der Polymerisation notwendig ist und eine 30 weitere Zugabe mindestens 2 Minuten, vorzugsweise mindestens 10 Minuten und besonders bevorzugt

mindestens 20 Minuten nach Beginn der Polymerisation erfolgt.

Der Begriff "nach Beginn der Polymerisation" bezieht sich auf den Zeitpunkt, zu dem die Bildung von

5 Radikalen in Gegenwart von Monomeren in einer Menge stattfindet, die eine Polymerisation erlaubt. Dieser Zeitpunkt ist vom gewählten Initiatorsystem und der Temperatur abhängig, wobei gegebenenfalls noch Inhibitoren zu berücksichtigen sind.

10 In bevorzugten Ausführungsformen gibt man den Initiator in drei, insbesondere vier und vorzugsweise fünf oder mehr Portionen dem Reaktionsgefäß zu, wobei die Zugabe jeweils nach mindestens 2 Minuten, vorzugsweise mindestens 10 Minuten und besonders bevorzugt
15 mindestens 20 Minuten erfolgt.

Bevorzugt ist die während der Polymerisation als zugegebene Menge an Initiator mindestens so groß, wie die zum Start verwendete Menge an Initiator. In besonderen Ausführungsformen ist das Gewichtsverhältnis
20 von während der Polymerisation zugegebene Menge zur zu Anfang zugegebenen Menge an Initiator größer oder gleich 5, insbesondere größer oder gleich 10 und besonders bevorzugt größer oder gleich 20.

Besonders bevorzugt fügt man den Initiator
25 kontinuierlich über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde dem Reaktionsgefäß zu. Kontinuierlich bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß über den gesamten Zeitraum geringe Mengen dem Reaktionsgefäß zugegeben werden, wobei die Zugabegeschwindigkeit
30 variieren kann.

Hierbei kann es von Vorteil sein, daß man die Monomere ebenfalls batchweise oder kontinuierlich über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde dem Reaktionsgefäß zugibt. In bevorzugten Ausführungsformen werden sowohl
5 die Monomere als auch der Initiator über einen Zeitraum von mindestens zwei Stunden der Reaktionsmischung zugegeben.

Um die Reaktionsführung zu vereinfachen ist die Herstellung einer Mischung, die Monomere und Initiator
10 umfaßt, sinnvoll. Diese Mischung wird anschließend dem Reaktionsgefäß vorzugsweise über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde, vorzugsweise zwei Stunden zugegeben.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform hält man die
15 Konzentration an Initiator im Reaktionsgefäß kleiner oder gleich 0,05 Gew.-%, vorzugsweise kleiner oder gleich 0,03 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung.

20 Oxidations- und Reduktionskomponente werden dabei über den gesamten Reaktionsverlauf vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Monomermenge, eingesetzt.

25 Die Reaktionstemperaturen sind abhängig von der Art des verwendeten Initiators und betragen erfindungsgemäß höchstens 65 °C, vorzugsweise 0 bis 60 °C.

Vorzugsweise wird auch bei diesem Reaktionsschritt,
30 zusätzlich zu dem in der ersten Stufe zugegebenen Emulgator, kein weiterer Emulgator zugesetzt.

Eine zu hohe Emulgatorkonzentration kann zu solubilisatfreien Micellen führen, die als Keime für rein organische Latexpartikel fungieren können. Auch dieser Reaktionsschritt kann sowohl kontinuierlich als
5 auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die Isolierung der Pfropfcopolymerisate aus der Emulsion kann nach bekannten Verfahren erfolgen.

- 10 Beispielsweise können die Partikel durch Koagulation der Latices mittels Ausfrieren, Salzzugabe oder Zugabe von polaren Lösungsmitteln oder durch Sprühtrocknung isoliert werden.
- 15 Mit der Verfahrensweise kann die Partikelgröße nicht nur über den Emulgatorgehalt, sondern auch über die Reaktionstemperatur, den pH-Wert und vor allem über die Zusammensetzung der Pfropfcopolymerisate beeinflusst werden. Die mittlere Partikelgröße kann dabei von 5 bis
20 500 nm variiert werden.

Die Einführung einer siliciumorganischen Hülle b) vermittelt eine verbesserte Phasenbindung der Organopolymerhülle c) an die siliciumorganische Pfropfgrundlage.

- 25 Die erfindungsgemäßen Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate können verwendet werden, um die Schlagzähigkeit von Formmassen zu verbessern. Diese Formmassen sind an sich bekannt. Im allgemeinen enthalten diese unter anderem Polyacrylnitrile,
30 Polystyrole, Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyvinylchloride, Styrol-Acrylnitril-Polymere und Poly(meth)acrylate. Diese Polymere können einzeln oder als Mischung in den Formmassen enthalten sein.

Hiervon sind Formmassen bevorzugt, die Poly(meth)acrylate umfassen.

Poly(meth)acrylate sind in der Fachwelt bekannt. Diese Polymere werden im allgemeinen durch radikalische
5 Polymerisation von Mischungen erhalten, die (Meth)acrylate enthalten. Beispiele hierfür wurden zuvor genannt.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere
10 ungesättigte Monomere aufweisen, die mit den zuvor genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Im allgemeinen werden diese Verbindungen in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das
15 Gewicht der Monomeren, eingesetzt, wobei die Comonomere einzeln oder als Mischung verwendet werden können.

Bevorzugte Poly(meth)acrylate sind durch Polymerisation von Mischungen erhältlich, die mindestens 20 Gew.-%, insbesondere mindestens 60 Gew.-% und besonders
20 bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere, Methylmethacrylat aufweisen.

Hierbei können verschiedene Poly(meth)acrylate eingesetzt werden, die sich beispielsweise im
25 Molekulargewicht oder in der Monomerzusammensetzung unterscheiden.

Des weiteren können die Poly(meth)acrylat-Formmassen weitere Polymere enthalten, um die Eigenschaften zu modifizieren. Hierzu gehören unter anderem
30 Polyacrylnitrile, Polystyrole, Polyether, Polyester, Polycarbonate und Polyvinylchloride. Diese Polymere

können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden, wobei auch Copolymere, die von den zuvor genannten Polymere ableitbar sind, den Formmassen beigelegt werden können. Zu diesen gehören insbesondere Styrol-
 5 Acrylnitril-Polymere (SAN), die vorzugsweise den Formmassen in einer Menge von bis zu 45 Gew.-% beigelegt werden.

Besonders bevorzugte Styrol-Acrylnitril-Polymere können durch die Polymerisation von Mischungen erhalten
 10 werden, die aus
 70 bis 92 Gew.-% Styrol
 8 bis 30 Gew.-% Acrylnitril und
 0 bis 22 Gew.-% weiterer Comonomere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden
 15 Monomere, bestehen.

In besonderen Ausgestaltungen beträgt der Anteil der Poly(meth)acrylate mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%.

20 Derartig besonders bevorzugte Formmassen sind unter dem Handelsnamen PLEXIGLAS® von der Fa. Röhm GmbH & Co. KG kommerziell erhältlich.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts \overline{M}_w der erfindungsgemäß als Matrixpolymere zu verwendenden
 25 Homo- und/oder Copolymere kann in weiten Bereichen schwanken, wobei das Molekulargewicht üblicherweise auf den Anwendungszweck und die Verarbeitungsweise der Formmasse abgestimmt wird. Im allgemeinen liegt es aber im Bereich zwischen 20 000 und 1 000 000 g/mol,
 30 vorzugsweise 50 000 bis 500 000 g/mol und besonders bevorzugt 80 000 bis 300 000 g/mol, ohne daß hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll.

- Die erfindungsgemäßen Formmassen können des weiteren Acrylatkautschuk-Modifizier enthalten. Überraschend kann hierdurch ein hervorragendes Schlagzähigkeitsverhalten bei Raumtemperatur (ca. 23°C) der Formkörper erzielt werden, die aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellt wurden. Besonders wesentlich ist, daß die mechanischen und thermischen Eigenschaften, wie beispielsweise der E-Modul oder die Vicat-Erweichungstemperatur, auf sehr hohem Niveau erhalten bleiben. Wird versucht ein ähnliches Kerbschlagzähigkeitsverhalten bei Raumtemperatur nur durch die Verwendung von Acrylatkautschuk-Modifizier oder Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisat zu erzielen, so nehmen diese Werte deutlicher ab.
- Derartige Acrylatkautschuk-Modifizier sind an sich bekannt. Es handelt sich hierbei um Copolymerisate, die eine Kern-Hülle-Struktur aufweisen, wobei der Kern und die Hülle einen hohen Anteil an den zuvor beschriebenen (Meth)acrylaten aufweisen.
- Bevorzugte Acrylatkautschuk-Modifizier weisen hierbei eine Struktur mit zwei Schalen auf, die sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden.
- Besonders bevorzugte Acrylatkautschuk-Modifizier haben unter anderem folgenden Aufbau:
- 25 Kern: Polymerisat mit einem Methylmethacrylatanteil von mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Kerns.
- Schale 1: Polymerisat mit einem Butylacrylatanteil von mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der ersten Schale.
- 30

Schale 2: Polymerisat mit einem Methylmethacrylatanteil von mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zweiten Schale.

Beispielsweise kann ein bevorzugter Acrylatkautschuk-
5 Modifier folgenden Aufbau aufweisen:

Kern: Copolymerisat aus Methylmethacrylat

(95,7 Gew.-%), Ethylacrylat (4 Gew.-%) und
Allylmethacrylat (0,3 Gew.-%)

10 S1: Copolymerisat aus Butylacrylat (81,2 Gew.-%),
Styrol (17,5 Gew.-%) und Allylmethacrylat
(1,3 Gew.-%)

S2: Copolymerisat aus Methylmethacrylat (96 Gew.-%)
und Ethylacrylat (4 Gew.-%)

15

Das Verhältnis von Kern zu Schale(n) der
Acrylatkautschuk-Modifier kann in weiten Bereichen
schwanken. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis
Kern zu Schale K/S im Bereich von 20:80 bis 80:20,
20 bevorzugt von 30:70 zu 70:30 bis Modifiern mit einer
Schale bzw. das Verhältnis von Kern zu Schale 1 zu
Schale 2 K/S1/S2 im Bereich von 10:80:10 bis 40:20:40,
besonders bevorzugt von 20:60:20 bis 30:40:30 bei
Modifiern mit zwei Schalen.

25

Die Partikelgröße der Acrylatkautschuk-Modifier liegt
üblich im Bereich von 50 bis 1000 nm, vorzugsweise 100
bis 500 nm und besonders bevorzugt von 150 bis 450 nm,
ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

30

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden
Erfindung liegt das Gewichtsverhältnis von
Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisat zu

Acrylatkautschuk-Modifizier im Bereich von 1:10 bis 10:1, vorzugsweise von 4:6 bis 6:4.

Besondere Formmassen bestehen aus

- 5 f1) 20 bis 95 Gew.-% (Meth)acrylatpolymere,
- f2) 0 bis 45 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-Polymere,
- f3) 5 bis 60 Gew.-% Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate
- f4) 0 bis 60 Gew.-% auf Acrylatkautschuk basierende
- 10 Schlagzähmodifizier, jeweils bezogen auf das Gewicht der Komponenten f1 bis f4, und üblichen Additiven und Zuschlagsstoffen.

Die Formmassen können übliche Zusatzstoffe aller Art enthalten. Hierzu gehören unter anderem Antistatika,

15 Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.

20 Aus den zuvor beschriebenen Formmassen können durch bekannte Verfahren, wie beispielsweise Spritzguß oder Extrusion Formkörper erhalten werden, die hervorragende Kerbschlagzähigkeitswerte aufweisen.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden

25 Erfindung können so erhaltene Formkörper eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B50) von mindestens 85, bevorzugt mindestens 90 und besonders bevorzugt mindestens 95°C, eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Izod 180/1eA, 1,8 MPa) nach ISO 180 von mindestens 3,0 kJ/m²

30 bei -20°C und von mindestens 2,5 kJ/m² bei -40°C, ein E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1500, bevorzugt mindestens 1600, besonders bevorzugt mindestens 1700 MPa aufweisen.

Die erfindungsgemäße Formmasse eignet sich insbesondere zur Herstellung von Spiegelgehäusen, Spoilern von Fahrzeugen, Rohren, Abdeckungen oder Bauelementen für Kühlschränke.

- 5 Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Beispiel 1

10

In einen Polymerisationskessel werden bei 55°C (Regelung der Kessel-Außentemperatur) unter Rühren 5950 g einer Siliconkautschuk-Dispersion mit einem Gehalt von 2 mol-% an Vinyl-Gruppen und einem
15 Feststoffgehalt von 20 Gew.-% vorgelegt. Diese Siliconkautschuk-Dispersion ohne Hülle c) wurden in Anlehnung an die in EP-0 492 376 auf den Seiten 5 - 7 beschriebenen Beispielen hergestellt.

- 20 Anschließend erfolgt die Zugabe von 3 g konzentrierter Essigsäure und 0,0035 g Eisen(2)sulfat. Anschließend wird der Mischung eine Natriumhydroxymethylsulfonatlösung, die 2,8 g Natriumhydroxymethylsulfonat und 50 g Wasser enthält, mittels eines Zutropftrichters
25 über ca. 20 min zugegeben. Gleichzeitig wird mit der Zugabe einer Mischung begonnen, die 793 g Methylmethacrylat und 2 g Butylhydroperoxid als Initiator enthält, wobei die Zulaufgeschwindigkeit der Mischung aus Monomer und Initiator so eingestellt wird,
30 daß Zugabe dieser Mischung über einen Zeitraum 3 Stunden erfolgt. Nach Zulaufende wird die Temperatur zur Nachreaktion 30 Minuten weiterhin bei 55°C gehalten. Anschließend wird auf 30°C abgekühlt und die Dispersion über ein DIN 70 Siebgewebe filtriert.

Die so hergestellten Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate haben eine Teilchengröße von 67 nm im Radius, die mit einem Coulter N4-Gerät bestimmt wird. Die Teilchen weisen ein Kern/Schale-Verhältnis (K/S) von 60/40 auf.

Die Dispersion wird bei -20°C eingefroren und nach 2 Tagen aufgetaut. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und bei 60°C getrocknet.

22,5 g der erhaltenen Partikel werden mittels eines Extruders mit 77,5 g Polymethylmethacrylat-Formmasse gemischt, die von Röhm GmbH & Co. KG unter dem Namen Plexiglas® 7N kommerziell erhältlich ist. Aus den Formmassen werden durch Extrusion Prüfkörper hergestellt, an denen die mechanischen und thermischen Eigenschaften gemessen werden.

Die Bestimmung der Strangaufweitung erfolgte gemäß DIN 54811 (1984). Die Erweichungstemperatur wird gemäß DIN ISO 306 (Aug. 1994); Mini-Vicat-Anlage (16h/80°C) bestimmt. Die Messung der Izod- Kerbschlagzähigkeit wird gemäß ISO 180 (1993) durchgeführt. Der Elastizitätsmodul wird nach ISO 527-2 ermittelt. Die so erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 dargelegt.

25

Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wurde im wesentlichen wiederholt. Allerdings wurde eine Mischung von 3 g Natriumpersulfat in 50 g Wasser als Initiator verwendet, wobei auf die Verwendung von Essigsäure und Eisen(II)sulfat verzichtet wurde. Des weiteren wird die Temperatur des

Reaktors auf 80°C eingestellt, Nach Zulaufende wird die Temperatur zur Nachreaktion 240 Minuten weiterhin bei 80°C gehalten wird.

Die so erhaltene Dispersion wird wie in Beispiel 1
5 beschrieben aufgearbeitet, wobei die Partikel eine Teilchengröße im Bereich von 63 nm im Radius aufweisen. Die Teilchen weisen ein Kern/Schale-Verhältnis (K/S) von 60/40 auf.

22,5 g der erhaltenen Partikel werden mittels eines
10 Extruders mit 77,5 g Polymethylmethacrylat-Formmasse gemischt, die von Röhm GmbH & Co. KG unter dem Namen Plexiglas® 7N kommerziell erhältlich ist.

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften erfolgte gemäß Beispiel 1, wobei die erhaltenen Werte ebenfalls
15 in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch eine Mischung aus 761,3 g Methylmethacrylat und
20 31,7 g Ethylacrylat als Monomer anstatt reinem Methylmethacrylat verwendet wird.

Analog Beispiel 1 wurden die Teilchen analysiert. Die Teilchen mit einer Größe von 72 nm im Radius wiesen ein Kern/Schale Verhältnis von 60/40 auf.

25 Entsprechend Beispiel 1 wurden 22,5 g der so erhaltenen Partikel in 77,5 g Polymethylmethacrylat-Formmasse eingearbeitet. Die so erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

| | Beisp. 1 | Vergl.- Beisp. 1 | Beisp. 2 |
|---|----------|---------------------|----------|
| Strangaufweitung [%] | 26,7 | 25,8 | 22,7 |
| Viskosität η_s (220 °C/5 MPa) [Pa s] | 2075 | 2376 | 2180 |
| Mini-Vicat [°C] | 98,7 | 98,8 | 100,5 |
| Izod-KSZ [kJ/m ²] | | | |
| 23°C | 5,25 | 3,77 | 5,6 |
| -20°C | 4,18 | 3,02 | 5,0 |
| E-Modul [MPa] | 2277 | 2312 | 2320 |

Patentansprüche

1. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mit Kern-Hülle-Struktur aufweisend mindestens einen
5 Kern a) aus einem siliciumorganischen Polymer, das der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ mit $x = 0$ bis 99,5 Mol-%, $y = 0,5$ bis 100 Mol-%, $z = 0$ bis 50 Mol-% entspricht, wobei R gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6
10 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet sowie mindestens eine Hülle c) aus einem organischen Polymer, dadurch erhältlich, daß man die organische Hülle c) durch radikalische Polymerisation bei einer
15 Temperatur von höchstens 65°C herstellt und den Initiator in mindestens zwei Portionen dem Reaktionsgefäß zugibt, wobei eine weitere Zugabe mindestens 2 Minuten nach Beginn der Polymerisation erfolgt.
- 20 2. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Initiator in drei, insbesondere vier und vorzugsweise fünf Portionen dem Reaktionsgefäß zugibt, wobei die Zugabe jeweils nach mindestens 2
25 Minuten erfolgt.
3. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Initiator kontinuierlich über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde dem Reaktionsgefäß
30 zugibt.

4. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomere kontinuierlich über einen Zeitraum von mindestens einer Stunde dem Reaktionsgefäß zugibt.
5. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomere und den Initiator als Mischung dem Reaktionsgefäß zugibt.
- 10 6. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, man die Konzentration an Initiator im Reaktionsgefäß unterhalb von 0,05 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung hält.
- 15 7. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Kern a) und der Hülle c) eine weitere sphärische Polydialkylsiloxan-Schicht b) aus $(R_2SiO_{2/2})$ -Einheiten vorhanden ist.
- 20 8. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate eine Teilchengröße im Bereich von 10 bis 300 nm im Durchmesser aufweisen.
- 25 9. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Pfropfcopolymerisat zusammengesetzt ist aus 0,05 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, eines Kerns a) aus einem
- 30

siliciumorganischen Polymer,

0 bis 94,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Polydialkylsiloxan-Schicht b) und

5 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Hülle c) aus organischen Polymeren.

10. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle c) polymerisierte (Meth)acrylate enthält.

11. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle c) durch Polymerisation einer Mischung, die Methacrylate und Acrylate umfaßt, erhalten wurde.

12. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle c) durch Polymerisation einer Mischung, die Methylmethacrylat und mindestens ein Acrylat mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen umfaßt, erhalten wurde.

13. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern a) aus einem siliciumorganischen Polymer vor Herstellung der organischen Hülle c) Vinylgruppen umfaßt.

14. Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Vinylgruppen des Kerns a) im Bereich von 2 bis 3 Mol.-% liegt, bezogen auf das Gewicht des Kerns.

15. Verfahren zur Herstellung von Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis

- 14, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kern aus Polysiloxan nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren herstellt und anschließend auf das erhaltene Polysiloxan organische Monomere radikalisch aufpfropft, wobei man während der radikalischen Polymerisation kontinuierlich Initiator zugibt.
16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Initiatorsystem verwendet, das ein Reduktionsmittel umfaßt.
17. Verfahren gemäß Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß man Butylhydroperoxid als Initiator verwendet.
18. Schlagzähe Formmasse aufweisend Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14.
19. Schlagzähe Formmasse gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse Poly(meth)acrylate enthält.
20. Schlagzähe Formmasse gemäß Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse Styrol-Acrylnitril-Polymere enthält.
21. Schlagzähe Formmasse gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Styrol-Acrylnitril-Polymere durch Polymerisation einer Mischung erhalten wurden, die aus
- 70 bis 92 Gew.-% Styrol
- 8 bis 30 Gew.-% Acrylnitril und
- 0 bis 22 Gew.-% weiterer Comonomere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere, besteht.

22. Schlagzähe Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse mindestens einen auf Acrylatkautschuk basierenden Schlagzähmodifizier aufweist.

- 5 23. Schlagzähe Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse
- f1) 0 bis 95 Gew.-% (Meth)acrylatpolymere,
 - f2) 0 bis 45 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-Polymere,
 - 10 f3) 5 bis 60 Gew.-% Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11
 - f4) 0 bis 60 Gew.-% auf Acrylatkautschuk basierende Schlagzähmodifizier, jeweils bezogen
 - 15 auf das Gewicht der Komponenten f1 bis f4, und üblichen Additiven und Zuschlagsstoffen besteht.

24. Formkörper hergestellt aus einer Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 23.

20

25. Schlagzäher Formkörper gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B50) von mindestens 85°C, eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Izod
- 25 180/1eA, 1,8 MPa) nach ISO 180 von mindestens 3,0 kJ/m² bei -20°C und von mindestens 2,5 kJ/m² bei -40°C, einen E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1500 MPa aufweist.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate mit Kern-Hülle-Struktur aufweisend mindestens einen Kern a) aus einem siliciumorganischen Polymer, das der allgemeinen Formel

5 $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ mit $x = 0$ bis 99,5 Mol-%, $y = 0,5$ bis 100 Mol-%, $z = 0$ bis 50 Mol-% entspricht, wobei R gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder

10 substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet sowie mindestens eine Hülle c) aus einem organischen Polymer, wobei die Siliconkautschuk-Pfropfcopolymerisate dadurch erhältlich sind, daß man die organische Hülle c) durch radikalische Polymerisation bei einer Temperatur von

15 höchstens 65°C herstellt und den Initiator in mindestens zwei Portionen dem Reaktionsgefäß zugibt, wobei eine weitere Zugabe mindestens 2 Minuten nach Beginn der Polymerisation erfolgt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.